



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 55 415 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 08 G 65/20

21 Aktenzeichen: 197 55 415.6
22 Anmeldetag: 12. 12. 97
43 Offenlegungstag: 17. 6. 99

DE 197 55 415 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

72 Erfinder:
Eller, Karsten, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Rütter,
Heinz, Dr., 67126 Hochdorf-Assenheim, DE; Hesse,
Michael, Dr., 67549 Worms, DE; Becker, Rainer, Dr.,
67098 Bad Dürkheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran

57 In einem Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren oder Diestern oder Monoestern davon durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an säureaktivierten Montmorillonit-Katalysatoren beträgt im Montmorillonit-Katalysator nach der Säureaktivierung das Mengenverhältnis von Montmorillonit-Struktur zu der Summe aus Muscovit- und Kaolin-Struktur, bestimmt aus den Intensitäten der in der Pulverröntgendiffraktometrie gemessenen Reflexe bei $5,5^\circ 2\theta$ für Montmorillonit, $9,0^\circ 2\theta$ für Muscovit und $12,5^\circ 2\theta$ für Kaolin, mindestens 5 : 1 beträgt.

DE 197 55 415 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem säureaktivierten Montmorilloniten.

Polytetrahydrofuran ("PTHF"), auch Polyoxybutylenglykol genannt, ist in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie ein vielseitiges Zwischenprodukt und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren, zu deren Herstellung es als Diolkomponente eingesetzt wird. Daneben ist es – wie auch manche seiner Derivate – in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfsstoff, zum Beispiel als Dispergiermittel oder beim Entfärben ("Deinken") von Altpapier.

PTHF wird technisch vorteilhafterweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran an geeigneten Katalysatoren in Gegenwart von Reagentien hergestellt, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts auf den gewünschten Wert ermöglicht (Kettenabbruchreagentien oder "Telogene"). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an ein Ende oder beide Enden der Polymerkette eingeführt werden. So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHF hergestellt werden.

Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagentien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisationskette des PTHF eingebaut, haben also nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern auch die eines Comonomers und können daher mit gleicher Berechtigung als Telogen oder als Comonomer bezeichnet werden. Beispiele für solche Comonomere sind Wasser oder Telogene mit zwei Hydroxylgruppen wie Dialkohole. Beispiele für solche Dialkohole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF. Weiterhin sind als Comonomere 1,2-Alkylenoxide, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren. Auf diese Weise kann das PTHF chemisch modifiziert werden. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung des Telogens 2-Butin-1,4-diol, dessen Zugabe zum Vorhandensein eines Anteils an C≡C-Dreifachbindungen in den Polymerketten des PTHF führt. Derartig modifiziertes PTHF kann durch die Reaktivität dieser Dreifachbindungen an diesen Stellen chemisch weiter veredelt werden, zum Beispiel durch Hydrierung der Dreifach- zu Doppelbindungen, durch anschließende Anpolymerisation anderer Monomere ("Pfropfen") zur Einstellung der Eigenschaften des Polymers, Vernetzung zur Bildung von Polymeren mit vergleichsweise starrer Struktur, oder andere gängige Maßnahmen der Polymerchemie. Die komplette Hydrierung der vorhandenen Dreifachbindungen ist ebenfalls möglich und führt im allgemeinen zu PTHF mit einer besonders niedrigen Farbzahl.

In der DE-A-1 226 560 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofurandiacetaten beschrieben. Diese werden durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (PTHF) in Gegenwart von Bleicherden als Katalysator erhalten. Insbesondere werden Aluminiumhydrosilikate oder Aluminium-Magnesiumsilikate vom Typus des Montmorillonit, die durch Säure aktiviert sein können, eingesetzt. Beispielsweise wird eine saure Montmorillonit-Erde mit der Handelsbezeichnung "Tonsil®" eingesetzt. Als Telogen wird Essigsäureanhydrid eingesetzt.

Bei Verwendung der Montmorillonite gemäß DE-A-1 226 560 werden PTHF-Diacetate erhalten, die eine relativ hohe Farbzahl nach APHA aufweisen. Wird ein Produkt mit einer niedrigen Farbzahl gewünscht, so muß das nach DE-A-1 226 560 erhaltene Gemisch zusätzlichen Reinigungsschritten unterworfen werden.

WO 94/05719 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polytetramethylenetherglykoldiestern unter Verwendung eines Katalysators des Aluminiumsilikat-Typs. Anstelle bekannter natürlicher Montmorillonite werden neben amorphen Aluminiumsilikaten oder Zeolithen säureaktivierte und kalzinierte Kaoline eingesetzt.

Gemäß DE-A-195 13 493 werden zur Herstellung von Polytetramethylenetherglykoldiester säureaktivierte Magnesium-Aluminium-Hydrosilikate vom Attapulgit-Typ als Katalysator eingesetzt. Die Verwendung dieser Katalysatoren anstelle der bekannten Montmorillonit-, Zeolith- oder Kaolinkatalysatoren soll zu höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten und gleichmäßigeren Eigenschaften und enger Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymerisate führen.

Die bekannten Katalysatorsysteme sitzen jedoch noch keine ausreichende Aktivität für eine technische Durchführung des Verfahrens, insbesondere unter Einsatz von technischem THF.

Da die Wirtschaftlichkeit eines heterogenen-katalysierten PTHF-Verfahrens entscheidend von der Produktivität des Katalysators und von der Reinheit der erhaltenen Produkte abhängt, lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator für ein PTHF-Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem höhere Polymer-Ausbeuten bei niedrigerer Farbzahl des erhaltenen PTHF erreichbar sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren oder Diestern oder Monoestern davon durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an säureaktivierten Montmorillonit-Katalysatoren, bei dem im Montmorillonit-Katalysator nach der Säureaktivierung das Mengenverhältnis von Montmorillonit-Struktur zu der Summe aus Muscovit- und Kaolin-Struktur, bestimmt aus den Intensitäten der in der Pulverröntgendiffraktometrie gemessenen Reflexe bei 5,5° 2θ für Montmorillonit, 9,0° 2θ für Muscovit und 12,5° 2θ für Kaolin mindestens 5 : 1 beträgt.

In den säureaktivierten Montmorilloniten gemäß dem Stand der Technik liegt nach der Säureaktivierung kein oder nur ein sehr geringer Anteil des sogenannten Montmorilloniten in der Montmorillonit-Struktur vor. Der Katalysator liegt im Hinblick auf den röntgenographisch erfaßbaren Anteil überwiegend oder vollständig in der Muscovit- oder Kaolin-Struktur vor. Daneben gibt es röntgenamorphe Bestandteile und natürliche Verunreinigungen wie Quarz.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß Montmorillonit-Katalysatoren besonders vorteilhaft bei der Herstellung von Polytetrahydrofuran oder davon abgeleiteten Polymeren eingesetzt werden können, sofern nach der Säureaktivierung das Mengenverhältnis von Montmorillonit-Struktur zu anderen Strukturen groß ist. Derartige Katalysatoren weisen eine hohe Aktivität und Selektivität auf, so daß Polytetrahydrofurane, die eine niedrige Farbzahl aufweisen, auch aus

technischem THF zugänglich sind. Eine Vorreinigung des THF wie sie beispielsweise in DE-A-28 01 792 beschrieben ist, oder eine Hydrierung zur Verringerung der Farbzahl, wie sie beispielsweise in EP-A-0 061 668 beschrieben ist, ist erfindungsgemäß nicht notwendig.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren werden so ausgewählt und säureaktiviert, daß nach der Säureaktivierung das Mengenverhältnis von Montmorillonit-Struktur zu der Summe aus Muscovit- und Kaolin-Struktur, bestimmt aus den Intensitäten der in der Pulverröntgendiffraktometrie gemessenen Reflexe bei $5,5^\circ 2\theta$ für Montmorillonit, $9^\circ 2\theta$ für Muscovit und $12,5^\circ 2\theta$ für Kaolin, mindestens 5 : 1, vorzugsweise mindestens 7,5 : 1, besonders bevorzugt mindestens 20 : 1 beträgt. Derartige Katalysatoren weisen gegenüber den bekannten Katalysatoren, die wenig oder keine Montmorillonit-Struktur aufweisen, die vorgenannten Vorteile auf.

Die Messung durch Pulverröntgendiffraktometrie erfolgt nach üblichen Verfahren, wobei mit Kupfer-K α -Strahlung gearbeitet wird. Die Winkelangaben der Reflexe können je nach verwendeter Meßapparatur und Meßverfahren geringfügig variieren. Die Durchführung des Bestimmungsverfahrens ist dem Fachmann bekannt.

Vorzugsweise weist der Montmorillonit-Katalysator mehr als 90 Gew.-% seiner kristallinen Bestandteile in Form von Montmorillonit-, Muscovit- und Kaolin-Struktur auf. Besonders bevorzugt besteht der Katalysator im wesentlichen oder vollständig aus Montmorillonit-, Muscovit- und Kaolin-Struktur. Der Anteil anderer Schichtstrukturen oder von Quarz sollte so gering wie möglich sein.

Die Oberfläche Montmorillonit-Katalysators beträgt vorzugsweise mindestens $150 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt mindestens $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Bestimmung erfolgt dabei nach BET.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Montmorillonite gehören zu den Tonen, spezifischer zu der Klasse der Smectite. Für das erfindungsgemäße Verfahren können die Montmorillonite entweder natürlichen Ursprungs oder synthetischen Ursprungs sein. Bevorzugt werden natürliche Montmorillonite eingesetzt, die einen sehr hohen Anteil an Montmorillonit-Struktur aufweisen.

Vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Montmorillonit-Katalysatoren in Säure aktiviert. Die Aktivierung kann nach Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in DE-A-10 69 583 oder EP-A-0 398 636 beschrieben sind. Die Säureaktivierung kann mit verschiedenen Säuren erfolgen, bevorzugt sind die üblichen Mineralsäuren oder organische Carbonsäuren. Bevorzugt sind die Säuren ausgewählt aus der Gruppe Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Citronensäure. Besonders bevorzugt sind Schwefelsäure und/oder Salzsäure.

Für die Säureaktivierung wird der Montmorillonit in Pulverform in der Säure suspendiert, wobei der Feststoffgehalt der Suspension vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension beträgt. Die Säurekonzentration richtet sich nach der verwendeten Säure und der Art des eingesetzten Tonen. Sie kann stark variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 100%. Im Falle von Schwefelsäure und Salzsäure wird vorzugsweise eine Konzentration von 20 bis 50% verwendet. Unter Rühren wird die Suspension bei einer Temperatur von vorzugsweise 30 bis 120°C , besonders bevorzugt 50 bis 110°C für vorzugsweise 0,5 bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 2 bis 15 Stunden umgesetzt. Sodann wird der säureaktivierte Montmorillonit beispielsweise durch Filtration abgetrennt. Um anhaftende Säurespuren zu entfernen, wird anschließend mit destilliertem oder deionisiertem Wasser gewaschen und dann getrocknet oder kalzinert. Die Trocknung der Montmorillonit-Katalysatoren erfolgt zweckmäßigerweise bei normalem Druck und Temperaturen von 80 bis 200°C , bevorzugt 100 bis 150°C , für 1 bis 20 Stunden. Es kann auch bei vermindertem Druck und niedrigeren Temperaturen getrocknet werden. Die Kalzinierung der getrockneten Katalysatoren erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 150 bis 600°C , besonders bevorzugt 200 bis 500°C , insbesondere 300 bis 500°C für einen Zeitraum von 0,5 bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 bis 5 Stunden. Die Säureaktivierung kann aber auch auf andere, an sich bekannte Weise erfolgen. Beispielsweise kann die Säure durch Versprühen oder Verketten unter gleichzeitiger Verformung mit dem Katalysator in Kontakt gebracht werden.

Durch die Säurebehandlung wird der Katalysator vorzugsweise von Alkalimetallionen freigewaschen. Der fertige Katalysator enthält vorzugsweise weniger als 4 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Alkalimetalloxiden (bestimmt nach Glühen bei 900°C), um eine hohe Aktivität sicherzustellen.

Da Wasser als Telogen mit THF polymerisieren kann, ist bei Verwendung anderer Telogene/Comonomere als Wasser eine Trocknung und/oder Kalzinierung der Montmorillonit-Katalysatoren unter den vorstehenden Bedingungen vor ihrer Verwendung ratsam.

Die erfindungsgemäß anwendbaren Katalysatoren können für die Polymerisation von THF in Form von Pulvern, beispielsweise bei der Durchführung des Verfahrens in Suspensionsfahrweise, oder zweckmäßigerweise als Form-Körper, z. B. in Form von Zylindern, Kugeln, Ringen oder Splitt, insbesondere bei einer Festbettanordnung des Katalysators, welche bei Verwendung z. B. von Schlaufenreaktoren oder beim kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens bevorzugt ist, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Als Telogen, d. h. als Substanz, die den Kettenabbruch der Polymerisationsreaktion bewirkt, eignen sich bei der Herstellung von PTHF-Diestern Carbonsäureanhydride, die von C_2 - bis C_{20} -Monocarbonsäuren abgeleitet sind, beispielsweise Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid. Die bei Verwendung dieser Telogenen entstehenden PTHF-Diester lassen sich mit verschiedenen Verfahren in PTHF überführen (z. B. nach US 4,460,796).

Als Telogen zur Herstellung der PTHF-Monoester von Monocarbonsäuren dienen im allgemeinen C_1 bis C_{20} -Monocarbonsäuren, besonders bevorzugt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

Als Telogen zur Herstellung von Copolymeren des THF eignet sich beispielsweise 1,4-Butindiol. Das resultierende Copolymer läßt sich anschließend durch Hydrierung der Dreifachbindungen in PTHF umwandeln, zeigt aber auch als solches interessante Eigenschaften.

Andere Copolymere von THF lassen sich durch die Verwendung von 1,2-Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran oder Diolen wie Ethylenglykol oder 1,6-Hexandiol erhalten.

Bei Verwendung der Telogene Wasser und/oder 1,4-Butandiol erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF in einem Schritt. Gewünschtenfalls kann auch niedermolekulares, offenkettiges PTHF eines Molekulargewichts

von 200 bis 700 Dalton als Telogen in die Polymerisationsreaktion zurückgeführt werden, wo es in höhermolekulares PTHF umgewandelt wird. Da 1,4-Butandiol und niedermolekulares PTHF zwei Hydroxylgruppen haben, werden sie nicht nur als Telogen an den Kettenenden der PTHF-Kette, sondern auch in die PTHF-Kette als Monomer eingebaut.

Das Telogen wird zweckmäßigerweise gelöst im THF der Polymerisation zugeführt. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder PTHF-Diesters steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder des betreffenden PTHF-Derivates. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10 000 Dalton gezielt hergestellt werden. Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 10 000 Dalton, besonders bevorzugt von 650 bis 5000 Dalton hergestellt.

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 25°C bis zur Siedetemperatur des THF durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylenoxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden.

Üblicherweise beträgt der Druck 0, 1 bis 20 bar.

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

Besonders vorteilhaft ist die Ausführung der Polymerisation unter einer Wasserstoffatmosphäre. Diese Ausführungsform bewirkt eine besonders niedrige Farbzahl der entstehenden Polymerisate. Der Wasserstoffpartialdruck kann dabei zwischen 0,1 und 50 bar gewählt werden. Durch Dotierung des Montmorilloniten mit Übergangsmetallen der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems, beispielsweise mit Ruthenium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Palladium und/oder Platin, kann bei einer Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff die Farbzahl noch weiter verbessert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt wird.

Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise werden die Reaktanden THF, das betreffende Telogen und der Katalysator im allgemeinen in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor bei den angegebenen Temperaturen solange umgesetzt, bis der gewünschte Umsatz des THF erreicht ist. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 Stunden betragen. Die Katalysatoren werden zur Polymerisation im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten THFs, zugesetzt.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsauszug im Falle der diskontinuierlichen Betriebsweise vom darin befindlichen Katalysator zweckmäßigerweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Der vom Katalysator befreite Polymerisationsauszug wird im allgemeinen destillativ aufgearbeitet, wobei zweckmäßigerweise nicht umgesetztes THF abdestilliert wird und dann gewünschtenfalls niedermolekulare PTHF-Oligomere vom Polymerisat durch Destillation bei vermindertem Druck abgetrennt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren besonders aktiven Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen Montmorillonitgehalt aufweisen, der höher als üblich liegt. Die bisher für die THF-Polymerisation bekannten Katalysatoren wie Tonsil®, K 10®, KSF®, KP 10®, etc. werden zwar aus Montmorilloniten durch Säureaktivierung hergestellt, die Schichtstruktur kann jedoch unter anderem durch den Prozeß der Aktivierung stark angegriffen werden (Brown, Geol. Carp. 45 (1994) 45–50, Rhodes und Brown, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88 (1992) 2269–2274, Kumar et al., Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1440–1448), so daß röntgenographisch fast keine Montmorillonit-Struktur mehr nachweisbar ist. Neben der Bildung röntgenamorpher Partikel gibt es auch eine teilweise Umwandlung zu Muscovit durch die Aktivierung. Der üblicherweise zur Aktivierung eingesetzte Montmorillonit weist zudem einen ungenügenden Montmorillonitgehalt auf. Als Maß für den Montmorillonitgehalt soll hier die 001-Bande der Pulverdiffraktogramme bei ca. 5,5° 2 θ verstanden werden. Um Fehler durch unterschiedliche Meßbedingungen zu eliminieren, wird der Montmorillonitgehalt ins Verhältnis gesetzt zu Muscovit sowie mit den in natürlichen Tonen häufig vorkommenden Kaolin-Bestandteilen.

BEISPIELE

XRD-Methode

Die röntgenographische Bestimmung des Montmorillonit-Gehaltes erfolgte aus den Pulverdiffraktogrammen unter Verwendung der 001-Linie des Montmorillonits bei ca. 5,5° 2 θ , der Muscovit-Linie bei ca. 9° 2 θ , und der Kaolin-Linie bei ca. 12,5° 2 θ . Die Meßbedingungen waren:

- Siemens D 5000 Pulverdiffraktometer
- Cu K α -Linie
- Messung mit variabler Blende
- Schrittweite 0,02°
- 3,6 s Meßzeit pro Schritt.

Ausgewertet wurden die Diffraktogramme durch Bestimmung der Fläche nach Abzug der Grundlinie. Je nach Präparation wird es leichte Abweichungen in den relativen Verhältnissen geben, so daß die Methode mit einem gewissen Fehler behaftet ist. Insbesondere der Wassergehalt ist im Bereich der niedrigen Winkel relevant und muß bei relativen Ver-

gleichen konstant gehalten werden.

Katalysatorherstellung

Katalysator V1

5

(Vergleichsbeispiel)

Katalysator V1 war ein mit Salzsäure aktivierter Montmorillonit, der ein Verhältnis Montmorillonit zu Muscovit zu Kaolin von 0 : 1 : 0,2 besaß, d. h. nach der Säureaktivierung war die ursprüngliche Montmorillonitstruktur röntgenographisch nicht mehr nachweisbar. Der Gehalt an Na_2O betrug 0,3 Gew.-%, der Gehalt an K_2O 1,75 Gew.-%, jeweils gemessen nach Glühen bei 900°C. 10

Katalysator V2

15

(Vergleichsbeispiel)

Katalysator V2 war ein säureaktivierter Montmorillonit (Tonsil Optimum 210 FF von Südchemie), der ein Verhältnis Montmorillonit zu Muscovit zu Kaolin von 0,4 : 1 : 0,2 besaß. Der Gehalt an Na_2O betrug 0,36 Gew.-%, der an K_2O 2,0 Gew.-%, jeweils gemessen nach Glühen bei 900°C. 20

Katalysator A

Katalysator A war ein mit Salzsäure aktivierter Montmorillonit, der ein Verhältnis Montmorillonit zu Muscovit zu Kaolin von 23,7 : 1 : 2,1 besaß, d. h. das Verhältnis von Montmorillonit zu der Summe aus Muscovit und Kaolin betrug 7,5 : 1. Der Gehalt von Na_2O betrug 0,26 Gew.-%, der Gehalt an K_2O 0,91 Gew.-%, jeweils gemessen nach Glühen bei 900°C. 25

Katalysator B

30

Katalysator B war ein mit Salzsäure aktivierter Montmorillonit, der ein Verhältnis Montmorillonit zu Muscovit zu Kaolin von 28,0 : 1 : 1,5 besaß, d. h. das Verhältnis von Montmorillonit zu der Summe aus Muscovit und Kaolin betrug 11,1 : 1. Der Gehalt von NO betrug 0,06 Gew.-%, der Gehalt an K_2O 0,16 Gew.-%, jeweils gemessen nach Glühen bei 900°C. 35

Katalysator C

35

Katalysator C war ein mit Salzsäure aktivierter Montmorillonit, der ein Verhältnis Montmorillonit zu Muscovit zu Kaolin von 92,9 : 1 : 3,3 besaß, d. h. das Verhältnis von Montmorillonit zu der Summe aus Muscovit und Kaolin betrug 21,8 : 1. Der Gehalt von Na_2O betrug 0,05 Gew.-%, der Gehalt an K_2O 0,17 Gew.-%, jeweils gemessen nach Glühen bei 900°C. 40

Polymerisation

In einem 500 ml fassenden Rührkolben werden 182 g Tetrahydrofuran und 18 g Acetanhydrid vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Unter Rühren (180 U/min) werden 10 g Katalysator hinzugefügt und 45 min bei 50°C gerührt. Anschließend wird der Katalysator über ein Druckfilter abfiltriert. Vom Filtrat wird die Farbzahl bestimmt und dieses dann am Rotationsverdampfer eingedampft (30 min bei 150°C/1013 mbar und 30 min bei 150°C/0,2–0,3 mbar). Das so erhaltene PTHF wird zur Umsatzbestimmung ausgewogen. 45

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. 50

55

60

65

Tabelle 1

Katalysator	Umsatz [%]	Farbzahl Filtrat [APHA]
V1	28,9	15
V2	8,3	25
A	28,9	10
B	40,5	11
C	44,2	8

Die Versuche zeigen, daß mit steigendem Montmorillonitgehalt Umsätze und Farbzahl deutlich verbessert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren oder Diestern oder Monoestern davon durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an säureaktivierten Montmorillonit-Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Montmorillonit-Katalysator nach der Säureaktivierung das Mengenverhältnis von Montmorillonit-Struktur zu der Summe aus Muscovit- und Kaolin-Struktur, bestimmt aus den Intensitäten der in der Pulverröntgendiffraktometrie gemessenen Reflexe bei $5,5^\circ 2\theta$ für Montmorillonit, $9,0^\circ 2\theta$ für Muscovit und $12,5^\circ 2\theta$ für Kaolin, mindestens 5 : 1 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Montmorillonit-Katalysator mehr als 90 Gew.-% seiner kristallinen Anteile in Form von Montmorillonit-, Muscovit- und Kaolinstruktur aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Montmorillonite mindestens $200 \text{ m}^2/\text{g}$, bestimmt nach BET, beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Montmorillonit-Katalysator vor dem Einsatz in der Polymerisation bei 200 bis 500°C kalziniert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Säureaktivierung eine Säure aus der Gruppe Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Citronensäure verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Alkalimetallionen enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Telogen und/oder Comonomer Wasser, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, eine C_{1-20} -Monocarbonsäure, ein Carbonsäureanhydrid aus C_{2-20} -Monocarbonsäuren, 1,2-Alkylenoxide, 2- oder 3-Methyltetrahydrofuran, Diole oder Gemische dieser Telogene und/oder Comonomere verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Essigsäureanhydrid als Telogen verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 80°C und einem Druck im Bereich von $0,5$ bis 3 bar durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.